

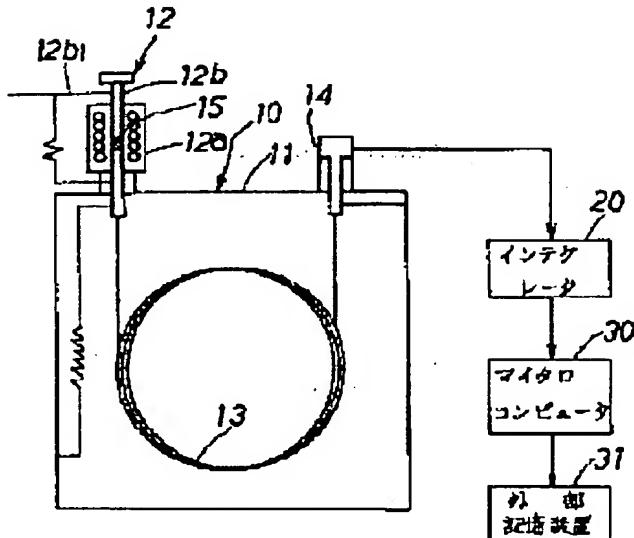
AUTOMATIC POLYMER-ANALYZER UTILIZING CHROMATOGRAPHY

Patent number: JP7198703
 Publication date: 1995-08-01
 Inventor: HASHIMOTO KAZUNOBU; TAMAOKI MASAKO
 Applicant: TOKAI RUBBER IND LTD
 Classification:
 - international: G01N30/86; G01N30/88
 - european:
 Application number: JP19930350652 19931228
 Priority number(s): JP19930350652 19931228

[Report a data error here](#)

Abstract of JP7198703

PURPOSE: To automatically specify the kind of an unknown polymer in a short time by preparing standard chromatographic analysis data about numerous kinds of polymers by means of a standard data preparing means and storing the prepared data in a standard data storing means. **CONSTITUTION:** An automatic analyzer is provided with a pyrogenic gas chromatograph instrument 10, integrator 20 which displays analysis results of gas chromatograph, and microcomputer 30 which stores and analyzes the results displayed by the integrator 20. The instrument 10 has a pyrogenic device 12 which is composed of a cylindrical heating body 12a and sample melting tube 12b passed through the center of the element 12a and is mounted on a main body 11. One end of a circular coil-like capillary column 13 is fitted to the lower end of the tube 12b and a hydrogen flame ionization detector 14 is fitted to the other end of the column 13. The integrator 20 displays the detected results of the detector 14 on a cathode-ray tube as pyrogram. The microcomputer 30 makes an external storage device 31 to store various kinds of secondary information as a data base.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-198703

(43)公開日 平成7年(1995)8月1日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 1 N 30/86

識別記号 F
Q
30/88 P

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-350652
(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

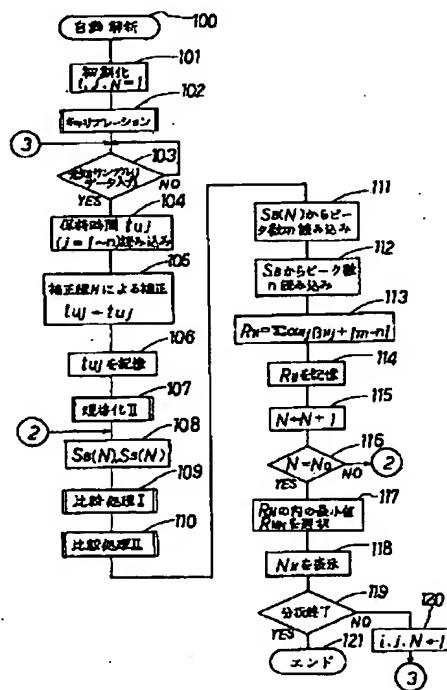
(71)出願人 000219602
東海ゴム工業株式会社
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地
(72)発明者 橋本 和信
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地東
海ゴム工業株式会社内
(72)発明者 玉置 理子
愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地東
海ゴム工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 渡邊 功二

(54)【発明の名称】 クロマトグラフ分析結果に基づくポリマーの自動解析装置

(57)【要約】

【目的】クロマトグラフの分析データから自動的にポリマーを特定する。

【構成】既知のポリマーのガスクロマトグラフによる分析データを規格化しバーグラフ化して標準データとして外部記憶装置に記憶する。未知のポリマーのガスクロマトグラフによる分析データを規格化しバーグラフ化する。未知ポリマーのピークと標準データのピークの保持時間差 Δt_{ij} を求め、類似指數導出関数 $r_{Nij}(\Delta t_{ij})$ により類似指數 α_{Nij} を求める。標準データの全てのピークについての類似指數を求める、その最小値 α_{Nj} を求める。同様に、ピーク値についても最小値 β_{Nj} を求める。未知ポリマーの全てのピークについての両最小値の積を加え、かつ標準データのピーク数及び未知ポリマーのピーク数の差を加えて評価指數 R_N とする。全ての標準データと未知ポリマーとの評価指數を求める、その最小値を選択する。最小値に係る標準データのポリマーを未知ポリマーとして特定する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロマトグラフ分析データのピークの保持時間を標準保持時間に校正する保持時間校正手段と、同保持時間校正手段により校正された所定のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して標準データを作成する標準データ作成手段と、複数のポリマーについて作成された前記標準データを記憶する標準データ記憶手段と、前記保持時間校正手段により校正された未知のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して未知ポリマーのデータを作成する未知ポリマーデータ作成手段と、前記作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの保持時間と前記標準データの各ピークの保持時間との差を算出する保持時間差算出手段と、前記算出された保持時間差に基づいて前記未知ポリマーと前記標準ポリマー間の類似性を規定する保持時間類似指数を導く保持時間類似指数導出手段と、前記未知ポリマーの各ピークについての前記保持時間類似指数の内の最小値を選択する最小値選択手段と、前記未知ポリマーのピーク数及び標準ポリマーのピーク数の差と、前記未知ポリマーについての前記各最小値とを加えて評価指数を算出する評価指数算出手段と、複数の標準データとの比較により得られた前記評価指数の内の最小値を選択し、同最小値に相当する標準ポリマーを前記未知ポリマーと同一であることを特定する未知ポリマー特定手段とを設けたことを特徴とするクロマトグラフ分析結果に基づくポリマーの自動解析装置。

【請求項2】 クロマトグラフ分析データのピークの保持時間を標準保持時間に校正する保持時間校正手段と、同保持時間校正手段により校正された所定のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して標準データを作成する標準データ作成手段と、複数のポリマーについて作成された前記標準データを記憶する標準データ記憶手段と、前記保持時間校正手段により校正された未知のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して未知ポリマーのデータを作成する未知ポリマーデータ作成手段と、前記作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの保持時間と前記標準データの各ピークの保持時間との差を算出する保持時間差算出手段と、前記算出された保持時間差に基づいて前記未知ポリマーと前記標準ポリマー間の類似性を規定する保持時間類似指数を導く保持時間類似指数導出手段と、前記未知ポリマーの各ピークについて前記保持時間類似指数導出手段により導かれた保持時間類似指数の内の最小値を選択する第1最小値選択手段と、前記作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの高さと前記標準データの各ピークの高さとの差を算

出するピーク差算出手段と、

前記算出されたピーク高さに基づいて前記未知ポリマーと前記標準ポリマー間の類似性を規定するピーク類似指数を導くピーク類似指数導出手段と、前記未知ポリマーの各ピークについて前記ピーク類似指数導出手段により導かれたピーク類似指数の内の最小値を選択する第2最小値選択手段と、前記未知ポリマーの各ピークについての前記保持時間類似指数の最小値と前記ピーク類似指数の最小値との積を算出する類似指数積算出手段と、前記未知ポリマーのピーク数及び標準ポリマーのピーク数の差と、前記未知ポリマーについての前記各最小値の積とを加えて評価指数を算出する評価指数算出手段と、複数の標準データとの比較により得られた前記評価指数の内の最小値を選択し、同最小値に相当する標準データを示すポリマーが前記未知ポリマーと同一であることを特定する未知ポリマー特定手段とを設けたことを特徴とするクロマトグラフ分析結果に基づくポリマーの自動解析装置。

【請求項3】 クロマトグラフ分析データのピークの保持時間を標準保持時間に校正する保持時間校正手段と、同保持時間校正手段により校正された所定のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して標準データを作成する標準データ作成手段と、複数のポリマーについて作成された前記標準データを記憶する標準データ記憶手段と、前記保持時間校正手段により校正された未知のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して未知ポリマーのデータを作成する未知ポリマーデータ作成手段と、前記作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの高さと前記標準データの各ピークの高さとの差を算出するピーク差算出手段と、前記算出されたピーク高さの差に基づいて前記未知ポリマーと前記標準ポリマー間の類似性を規定するピーク類似指数を導くピーク類似指数導出手段と、前記未知ポリマーの各ピークについての前記ピーク類似指数の内の最小値を選択する最小値選択手段と、前記未知ポリマーのピーク数及び標準ポリマーのピーク数の差と、前記未知ポリマーについての前記各最小値とを加えて評価指数を算出する評価指数算出手段と、複数の標準データとの比較により得られた前記評価指数の内の最小値を選択し、同最小値に相当する標準データを示すポリマーが前記未知ポリマーと同一であることを特定する未知ポリマー特定手段とを設けたことを特徴とするクロマトグラフ分析結果に基づくポリマーの自動解析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、クロマトグラフ分析結

果に基づいてポリマーの種別を判定するための自動解析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ゴム、プラスチック等のポリマーの分析方法としては、例えば熱分解ガスクロマトグラ法が用いられている。この方法は、ポリマーを数百度の高熱による瞬間分解によりガス化し、発生したガス成分のガスクロマトグラフパターン（パイログラム）の違いから分析者がその種別判定を行うようになっていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ポリマーの種類は数百種類であり、その誘導体も含めれば数千種類の膨大なものである。また、パイログラムのパターンは、ポリマーの骨格構造に反映しており、その判定技術は非常に複雑であり、熟練を必要とするものである。すなわち、未知のポリマーの分析結果から未知のポリマーの種類を正確に特定する作業は、非常に複雑なために時間を要し、分析コストが高価になるという問題がある。また、熟練した分析技術者の養成にも長期間を要するという問題がある。本発明は、上記した問題を解決しようとするもので、未知のポリマーの分析結果から、ポリマーの種類を自動的かつ短時間に特定することが可能なクロマトグラフ分析結果に基づくポリマーの自動解析装置を提供することを目的とする。

〔0004〕

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、上記請求項1に係る発明の構成上の特徴は、クロマトグラフ分析データのピークの保持時間を標準保持時間に校正する保持時間校正手段と、保持時間校正手段により校正された所定のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して標準データを作成する標準データ作成手段と、複数のポリマーについて作成された標準データを記憶する標準データ記憶手段と、保持時間校正手段により校正された未知のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して未知ポリマーのデータを作成する未知ポリマーデータ作成手段と、作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの保持時間と標準データの各ピークの保持時間との差を算出する保持時間差算出手段と、算出された保持時間差に基づいて未知ポリマーと標準ポリマー間の類似性を規定する保持時間類似指数を導く保持時間類似指数導出手段と、未知ポリマーの各ピークについての保持時間類似指数の内の最小値を選択する最小値選択手段と、未知ポリマーのピーク数と標準ポリマーのピーク数の差及び未知ポリマーについての各最小値とを加えて評価指数を算出する評価指数算出手段と、複数の標準データとの比較により得られた評価指数の内の最小値を選択し、同最小値に相当する標準ポリマーを未知ポリマーと同一であることを特定する未知ポリマー特定手段とを設けたことにある。

【0005】また、上記請求項2に係る発明の構成上の特徴は、クロマトグラフ分析データのピークの保持時間を標準保持時間に校正する保持時間校正手段と、保持時間校正手段により校正された所定のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して標準データを作成する標準データ作成手段と、複数のポリマーについて作成された標準データを記憶する標準データ記憶手段と、保持時間校正手段により校正された未知のポリマーのクロマトグラフ分析データを規格化しつつバーグラフ化して未知ポリマーのデータを作成する未知ポリマーデータ作成手段と、作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの保持時間と標準データの各ピークの保持時間との差を算出する保持時間差算出手段と、算出された保持時間差に基づいて未知ポリマーと標準ポリマー間の類似性を規定する保持時間類似指数を導く保持時間類似指数導出手段と、未知ポリマーの各ピークについて保持時間類似指数導出手段により導かれた保持時間類似指数の内の最小値を選択する第1最小値選択手段と、作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの高さと標準データの各ピークの高さとの差を算出するピーク差算出手段と、算出されたピーク高さ差に基づいて未知ポリマーと標準ポリマー間の類似性を規定するピーク類似指数を導くピーク類似指数導出手段と、未知ポリマーの各ピークについてピーク類似指数導出手段により導かれたピーク類似指数の内の最小値を選択する第2最小値選択手段と、未知ポリマーの各ピークについての保持時間類似指数とピーク類似指数との積を算出する類似指数積算出手段と、未知ポリマーのピーク数と標準ポリマーのピーク数との差と、未知ポリマーについての各最小値とを加えて評価指数を算出する評価指数算出手段と、複数の標準データとの比較により得られた評価指数の内の最小値を選択し、同最小値に相当する標準データを示すポリマーが未知ポリマーと同一であることを特定する未知ポリマー特定手段とを設けたことにある。

似指數導出手段と、未知ポリマーの各ピークについてのピーク類似指數の内の最小値を選択する最小値選択手段と、未知ポリマーのピーク数と標準ポリマーのピーク数との差と、未知ポリマーについての各最小値とを加えて評価指數を算出する評価指數算出手段と、複数の標準データとの比較により得られた評価指數の内の最小値を選択し、最小値に相当する標準データを示すポリマーが未知ポリマーと同一であることを特定する未知ポリマー特定手段とを設けたことにある。

【0007】

【発明の作用・効果】上記のように構成した請求項1に係る発明において、標準データ作成手段によって多数のポリマーについてクロマトグラフ分析データの標準データが作成され、これが標準データ記憶手段によって記憶される。データの標準化により、ガス流量、圧力、温度等によるデータのズレをなくすことができる。そして、未知のポリマーのクロマトグラフ分析データについて、未知ポリマーデータ作成手段によって未知ポリマーのデータが作成される。データの規格化及びバーグラフ化により、ピークの高さが統一され、試料の量や温度等によるピーク依存性をなくすることができる。この未知ポリマーのデータの複数のピークについて、1つの標準データの各ピークとの保持時間の差を保持時間差算出手段により算出し、さらに算出された時間差に基づいて類似指數導出手段により例えれば評価関数を用いて複数組の類似指數の組を求める。評価関数は、比較するピークの保持時間の差が一定のばらつきの範囲内にあるときは非常に小さな値であり、その範囲を越えると急激に大きな値になるように定められる。そして、各類似指數の組内にて各々最小値を最小値選択手段により選択する。さらに、評価指數算出手段により、この各最小値に未知ポリマーのピーク数と標準ポリマーのピーク数との差を加えて評価指數を算出する。さらに、複数の標準データとの比較により得られた評価指數の内の最小値を選択することにより、最小値に相当する標準データを示すポリマーを未知ポリマーと同一であることを特定することができる。以上のように、請求項1に係る発明によれば、短時間に自動的かつ精度良く未知のポリマーを特定することができ、また分析技術者の熟練も必要ないので非常に便利である。

【0008】また、上記のように構成した請求項2に係る発明において、保持時間差算出手段に加えて、作成された未知ポリマーのデータについて、各ピークの高さと所定の標準データの各ピークの高さとの差を算出するピーク差算出手段を設け、算出されたピーク高さの差に基づいて未知ポリマーと標準ポリマー間の類似性を規定するピーク類似指數をピーク類似指數導出手段によって導き、最小値選択手段により未知ポリマーの各ピークについてのピーク類似指數の内の最小値を選択するようにした。そして、未知ポリマーの各ピークについての保持時

間類似指數の最小値とピーク類似指數の最小値との積を類似指數積算出手段によって算出し、各ピークについて類似指數の積及び未知ポリマーのピーク数及び標準ポリマーのピーク数の差を加えて評価指數算出手段により評価指數を算出する。そして、複数の標準データとの比較により得られた評価指數の内の最小値を選択し、未知ポリマー特定手段によって最小値に相当する標準データを示すポリマーが未知ポリマーと同一であることを特定する。以上のように、請求項2に係る発明によれば、保持時間類似指數とピーク類似指數との積を用いて評価指數を求めるようにしたので、保持時間類似指數のみによる評価指數の場合よりさらに精度のよい解析を行うことができ、確実に未知のポリマーを特定することができる。

【0009】また、上記のように構成した請求項3に係る発明において、保持時間差の代わりに未知ポリマーのデータについて、各ピークの高さと所定の標準データの各ピークの高さとの差によって未知ポリマーと標準ポリマー間の類似性を求め、ピーク類似指數に基づいて、評価指數を求める。これにより未知ポリマーを求めるようにした。以上のように、請求項3に係る発明によても上記請求項1に係る発明と同様に、短時間に自動的かつ精度良く未知のポリマーを特定することができ、また分析技術者の熟練も必要ないので非常に便利である。

【0010】

【実施例】以下、本発明の一実施例を図面により説明する。図1は、第1実施例に係るポリマー自動解析装置を概略的に示したものである。このポリマー自動解析装置は、熱分解ガスクロマトグラフ装置10とガスクロマトグラフ分析結果を表示するインテグレータ20と、インテグレータ20の結果を記憶しつつ分析するマイクロコンピュータ30とを備えている。熱分解ガスクロマトグラフ装置10は、本体11の上部に熱分解器12を設けている。熱分解器12は、円筒形状の加熱体12aを本体11に垂直に設けられており、加熱体12aの中心には試料溶融用の管12bが貫通して設けられている。管12bにはヘリウムガスを導入するための配管12b1が挿入されている。管12bの下端には0.25mmφ×30m長さの円形コイル状のキャビラリカラム13が一端にて取りつけられている。キャビラリカラム13の他端には水素炎イオン化検出器（以下、FID検出器と記す）14が取りつけられている。FID検出器14は、キャビラリカラム13から順次送られてくる物質の強度を検出するものである。FID検出器14の出力側は、インテグレータ20に接続されている。インテグレータ20は、FID検出器14の検出結果をバイログラムとしてブラウン管上に表示するものである。インテグレータ20の入出力側には、マイクロコンピュータ30が接続されている。

【0011】マイクロコンピュータ30は、CPU、ROM、RAM等を備えてなる。ROMは、図5～11に

示すコンピュータプログラムを記憶するもので、CPUはROMに記憶されたコンピュータプログラムを実行するものである。RAMは、CPUによるプログラム実行中における各種変数を一時的に記憶するものである。また、マイクロコンピュータ30には外部記憶装置31が接続されており、外部記憶装置31は、各種ゴムポリマー及びプラスチックポリマーの熱分解ガスクロマトグラフによる生データ、規格化データ、バーグラフ化データ及びこれらポリマーの種類、グレード、ブレンド比等の二次情報をデータベースとして記憶するものである。

【0012】次に、上記実施例の動作について説明する。まず、ポリマー自動解析装置を用いて、各種ゴムポリマー及びプラスチックポリマーの熱分解ガスクロマトグラフによる標準データを作成しデータベースとする作業について説明する。ポリマー自動解析装置の電源を投入し処理可能にすると、マイクロコンピュータ30は、図5に示す「データベース作成プログラム」の処理をステップ50にて開始し、ステップ51にてポリマー番号Nを「1」にする等の変数の初期化処理を行う。ここで、管12b内にポリエチレン試料15を投入すると、試料15は加熱体12aによって溶融され、管12bの下端からキャビラリカラム13内に入り、モノマーに分解されて、キャビラリカラム13からFID検出器14に出力される。FID検出器14は、分解出力を検知してパイログラムとして、図2(a)に示すような分析波形(以下、パイログラムと記す)をインテグレータ20に表示させる。

【0013】すると、CPUは、ステップ52にてポリエチレンのパイログラムをポリエチレンについての予め外部記憶装置31に記憶された標準波形に校正するキャリブレーションの実行を開始する。すなわち、キャリブレーションは、分析日時等の違いによるガス流量、圧力、温度等の条件の相違により得られた分析データのばらつきを補正して、測定データと標準データとの比較において、誤差をなくし正確な解析結果が得られるようになるために行われるものである。すなわち、CPUは、図6に示す「キャリブレーションルーチン」の実行を、ステップ70にて開始し、ステップ71にてピーク番号fを「1」にする等の初期化処理を行う。そして、ステップ72にて、ポリエチレンピークP1～P14の標準保持時間tR1～tR14を外部記憶装置31から読みだす。そして、FID検出器14からの分析結果を受けて、CPUはステップ73にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ74に移行させ、ステップ74にてポリエチレン試料のピークP1～P14について測定された保持時間tU1～tU14を読み込む。そして、CPUは、ステップ75にて回帰曲線を示す下記数1によりtU1に対する校正値tU01を求める。

【0014】

【数1】 $tR - tR1 = A (tU - tU1) + B (tU -$

$$tU1)^2 + C (tU - tU1)^3$$

【0015】さらに、CPUはステップ76にて保持時間の校正値tU01～tU014と計測値tU1～tU14との差 ΔtUf を下記数2により求め、ステップ77にて差 ΔtUf を記憶する。

【0016】

$$【数2】 \Delta tUf = tU0f - tUf$$

【0017】そして、CPUは、ステップ78にてピーク番号fを「1」だけプラスさせ、さらにステップ79にて、ピーク番号fが「14」か否かを判定する。ここでは、まだピーク番号fは「2」なので「NO」との判定の下にプログラムは、ステップ75に戻され、以下ステップ75～79の処理が行われる。そして、全てのピークについて校正が行われると、CPUはステップ79にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ80に移行させ、ステップ80にて差 ΔtUf に基づいて、図3に示すような保持時間の計測値の補正線Hを作成しこれを記憶する。そして、CPUはプログラムをステップ81に移行させて「キャリブレーションルーチン」の処理を終了する。

【0018】つぎに、データ作成用の第1番目の既知のポリマーSI(1)が、管12bに投入される。すると、CPUはステップ53にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ54に移行させ、パイログラムデータを生データSI(1)として外部記憶装置31に記憶させる。CPUは、ステップ55にて生データSI(1)から各ピークの保持時間tNi(i=1～m)を読み込み、さらにステップ56にて補正線Hにより保持時間を校正し、ステップ57にて保持時間tNi(i=1～m)として記憶する。

【0019】つぎに、パイログラムの規格化処理が行われる。規格化処理とは、パイログラムが試料の投入量や濃度等によりそのピークの高さがばらつくが、最も高いピークの値を図2のグラフに示す最高値1000目盛りとしその他のピークをそれに比例して増加させることにより投入量等の依存性をなくそうとするものである。また、同時にパイログラムをピークの位置のみを考慮したバーグラフ化も同時にない、波形の裾の部分の影響を排除する処理も行われる。そして、バーグラフ化されたパイログラムのうち、分析に影響しない所定の閾値以下のものについては排除し、閾値以上のものののみをデータとするものである。すなわち、CPUは、図7に示す「規格化ルーチン」をステップ90にて開始し、ステップ91にて入力波形の保持時間値tNi及びピーク値hNi(i=1～m)を読み取り、ステップ92にて、その内の最高ピーク値hNimaxを選択する。そして、CPUは、ステップ93にて、最高ピーク値hNimaxを1000に拡大させるために比例係数 γN を下記数2により求める。

【0020】

$$【数2】 \quad \gamma N = 1000 / h Ni_{max}$$

【0021】そして、CPUは、ステップ94にて各ピーク値 $h Ni$ に γN を掛けて、規格化されたピーク値 $h Ni$ とする。規格化の結果は、インテグレータ20に、図2(b)に示すように表示される。そして、CPUはステップ95にて規格化されたピーク値 $h Ni$ を保持時間 $t Ni$ に対応させて、これを規格化データ $ST(N)$ として記憶する。さらに、CPUは、ステップ96にて、図2(b)に示すように、規格化されたピーク値 $h Ni$ の内、所定の閾値 $h t$ 以下のものについては省略し、閾値 $h t$ 以上の高さのもの $h Ni_0 (i=1 \sim m)$ のみを選択する。このバーグラフ化の結果は、インテグレータ20に、図2(c)に示すように表示される。つぎに、CPUはステップ97にてデータ $h Ni_0 (i=1 \sim m)$ を保持時間 $t Ni$ と対応させてバーグラフ化データ $SB(N)$ として記憶し、プログラムをステップ98に移行させて「規格化I」の実行を終了する。

【0022】つぎに、CPUはステップ59で、分析に係るポリマーの種類、グレード、ブレンド比等の二次情報が入力されたか否かを判定する。分析者によって二次情報 $S s(N)$ が入力されると、CPUはステップ59にて「YES」との判定の下に、プログラムをステップ60に移行させて、生データ $S I(1)$ 、規格化データ $ST(N)$ に加えて二次データ $S s(N)$ を記憶する。そして、CPUはステップ61にてポリマー番号 N を「1」だけプラスさせ、ステップ62にてデータベース作成が終了か否かを判定する。現時点においては、まだ1番目のポリマーの分析が終了したところなので、CPUはステップ62にて「NO」との判定の下にプログラムをステップ53に戻して、以下ステップ53~62の処理を繰り返し実行する。すなわち、データ作成の目標番号 N になり、分析者によって終了スイッチ(図示しない)がオンされるまで、多数のポリマーの分析データの作成が行われる。そして、目標数 N のポリマーの分析が終了するとステップ62にて「YES」との判定の下に、プログラムはステップ63に移行され「データベース作成ルーチン」の処理が終了する。これにより、目標数 N のポリマーの分析データベースが外部記憶装置31に記憶された。

【0023】次に、上記ポリマー分析データベースを用いた、未知ポリマーの解析処理について説明する。CPUは、図8に示す「自動解析プログラム」の処理をステップ100にて開始し、ステップ101にて、ポリマーデータベースの番号 N 、ピーク番号 i, j 等の変数等を初期化する。そして、ステップ102にて、ポリエチレン試料を用いた図6に示すキャリブレーション処理が行われる。その詳細については上記したので省略するが、これにより未知のポリマーの保持時間の校正が正確に行われ、未知のポリマーとデータベースに記憶されたポリマーデータとの比較が精度良く行われる。

【0024】ここで、管12b内に未知のポリマー試料番号 N を投入すると、上記したように試料15の分析データが、図2(a)に示すようなパイログラムとしてインテグレータ20に表示される。すると、CPUは、ステップ103にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ104に移行させ、各ピークの保持時間 $t u j (j=1 \sim n)$ を読み込み、さらにステップ105にて補正線 H により補正を行い、ステップ106にてこの補正結果を記憶する。そして、CPUはステップ107にて、パイログラムの規格化を行う。

【0025】この規格化処理は、上記「規格化Iルーチン」と同様の趣旨であり、ポリマー試料番号 N のパイログラムを最高値が1000になるように規格化し、バーグラフ化しつつ閾値 $h t$ 以上のピークのみを含む分析データのみをデータとするものである。すなわち、CPUは、図9に示す「規格化IIルーチン」をステップ130にて開始し、ステップ131にて入力波形の保持時間値 $t u j$ 及びピーク値 $h u j (j=1 \sim n)$ を読み取り、ステップ132にて、その内の最高ピーク値 $h u j_{max}$ を選択する。そして、CPUは、ステップ133にて、最高ピーク値 $h u j_{max}$ を1000に拡大させるために比例係数 δu を下記数3により求める。

【0026】

$$【数3】 \quad \delta u = 1000 / h u j_{max}$$

【0027】そして、CPUは、ステップ134にて各ピーク値 $h Ni$ に δu を掛けて、規格化されたピーク値 $h u j$ とする。そして、CPUはステップ135にて、規格化されたピーク値 $h u j$ の内、所定の閾値 $h t$ 以下のものについては省略し、高いもの $h u j_0 (j=1 \sim n)$ のみを選択する。つぎに、CPUはステップ136にてデータ $h u j_0 (j=1 \sim n)$ を保持時間 $t u j$ と対応させてバーグラフ化データ SB として記憶し、プログラムをステップ137に移行させて「規格化II」の実行を終了する。そして、CPUはステップ108にて外部記憶装置から標準試料番号 N のバーグラフ化データ $SB(N)$ 及び二次データ $S s(N)$ を読み出す。

【0028】これらデータを下に、CPUはステップ109にて分析した試料と標準試料 N (現時点にては $N=1$)との保持時間についての比較処理を行う。ここで、比較判断のために、類似指数 $r Ni j$ を用いる。類似指数 $r i j$ は、その値が0に近いときには比較する保持時間が近似しているものとし、その値が1に近いときは比較する保持時間が近似していないことを示す目安となるものである。そして、類似指数を導く類似指数導出関数 $r Ni j (\Delta t i j)$ の一般式を下記数4のように定義する。

【0029】

$$【数4】 \quad r Ni j (\Delta t i j) = f (\Delta t i j) = 1 - e^{-p [a (\Delta t i j)^n]}$$

【0030】なお、本実施例においては、上記数4の a 及び n として、 $a = -100$, $n = 4$ を用いている。こ

の類似指數導出関數は、分析波形の保持時間のばらつきが±10秒程度は認められるという前提の下に、指數中の數係数について、図4に示すように1, 10, 100, 1000について調べた。その結果、100の場合に、保持時間のずれが約10秒で類似指數 rN_{ij} が約0になり、それが10秒より大きくなると急激に1に近づくことからもっとも適した指數であるとして採用された。すなわち、CPUは、図10に示す「比較処理Iルーチン」の実行を、ステップ140にて開始し、ステップ141にて標準試料1の保持時間 t_{Ni} と分析試料の1番目の保持時間 t_{uj} の差の絶対値 Δt_{ij} を求める。つづいて、CPUはステップ142にて、類似指數導出関數 $rN_{ij}(\Delta t_{ij})$ により類似指數 rN_{ij} を求める。

【0031】そして、CPUはステップ143にて算出された類似指數 rN_{ij} を αN_{ij} と置き換えてこれを記憶する。つぎに、ステップ144にて標準試料のピーク番号 i が「1」だけプラスされ、さらにステップ145にてピーク番号 i がピーク数 $m+1$ であるか否かが判定される。現時点においてはまだ1番目のピークの比較が終了したところなので、CPUは「NO」との判定の下に、プログラムをステップ141に戻し以下ステップ141～145の処理を繰り返す。これにより m 番目のピークまでの比較が繰り返され、算出された類似指數 rN_{ij} が αN_{ij} として記憶される。そして、 m 番目のピークについての処理が終了すると、CPUはステップ145にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ146に移行させ、類似指數 $\alpha N_{ij} \sim \alpha N_{mj}$ の内の最小の値を αN_j として記憶する。つぎに、CPUはプログラムをステップ147に移行させて、分析試料1のピーク番号 j を「1」だけプラスし、さらにステップ148にて標準試料のピーク番号 i を「1」に戻す。そして、ステップ149にて分析試料1のピーク番号 j がピーク数 n に1プラスした数か否かを判定する。現時点においては未だ「2」なので、CPUは「NO」との判定の下にプログラムをステップ141に戻し、以下ステップ141～149の処理を繰り返し行う。これにより、分析試料1のピーク番号 $2 \sim n$ について各々類似指數の最小値 $\alpha N_2 \sim \alpha N_n$ が算出され記憶される。そして、 αN_n が算出されると、CPUはステップ149にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ150に移行させて、「比較処理Iルーチン」の実行を終了する。

【0032】つぎに、CPUはステップ110にて分析した試料と標準試料N（現時点においては $N=1$ ）とのピーク値についての比較処理を行う。すなわち、CPUは図11に示す「比較処理IIルーチン」の実行を、ステップ160にて開始し、ステップ161にて標準試料1のピーク値 p_{Ni} と分析試料の1番目のピーク値 p_{uj} の差の絶対値 Δp_{ij} を求める。つづいて、CPUはステップ162にて、下記数5に定義する類似指數導出関數 sN_{ij} (Δp_{ij}) により類似指數 sN_{ij} を求める。類似指數 sN

ij は、類似指數 rN_{ij} と同様の性質である。

【0033】

【数5】 $sN_{ij} (\Delta p_{ij}) = f (\Delta p_{ij}) = 1 - e^{-\rho [b (\Delta p_{ij})^m]}$

【0034】なお、本実施例においては、上記数5の b 及び m として、 $b=-100$, $m=4$ を用いている。この類似指數導出関數は、分析波形のピーク値のばらつきが±10%程度は認められるという前提の下に、採用された。

【0035】そして、CPUはステップ163にて算出された類似指數 sN_{ij} を βN_{ij} と置き換えてこれを記憶する。つぎに、ステップ164にて標準試料のピーク番号 i が「1」だけプラスされ、さらにステップ165にてピーク番号 i がピーク数 m に1を加えた数であるか否かが判定される。現時点においてはまだ1番目のピークの比較が終了したところなので、CPUは「NO」との判定の下に、プログラムをステップ161に戻し以下ステップ161～165の処理を繰り返す。これにより m 番目のピークまでの比較が繰り返され、算出された類似指數 sN_{ij} が βN_{ij} として記憶される。そして、 m 番目のピークについての処理が終了すると、CPUはステップ165にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ166に移行させ、類似指數 $\beta N_{1j} \sim \beta N_{mj}$ の内の最小の値を βN_j として記憶する。つぎに、CPUはプログラムをステップ167に移行させて、分析試料1のピーク番号 j を「1」だけプラスし、さらにステップ168にて標準試料のピーク番号 i を「1」に戻す。そして、ステップ169にて分析試料1のピーク番号 j がピーク数 n に1を加えた数であるか否かを判定する。現時点においては未だ「2」なので、CPUは「NO」との判定の下にプログラムをステップ161に戻し、以下ステップ161～169の処理を繰り返し行う。これにより、分析試料1のピーク番号 $2 \sim n$ について各々類似指數の最小値 $\beta N_2 \sim \beta N_n$ が算出され記憶される。そして、 βN_n が算出されると、CPUはステップ169にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ170に移行させて、「比較処理IIルーチン」の実行を終了する。

【0036】つぎに、CPUはステップ111にて標準試料のバーグラフデータ $SB(N)$ からピーク数 m を読み込み、ステップ112にて分析試料のバーグラフデータ SB からピーク数 n を読み込む。そして、CPUはステップ113にて、下記数6に示す評価指數 RN を算出する。評価指數 RN は、分析試料と標準試料の同一性を判定する基準となるもので、評価指數 RN の最も小さい標準試料が分析試料と同一であると判定されるように規定されている。

【0037】

【数6】 $RN = \sum \alpha N_j \beta N_j + |m-n|$

【0038】そして、CPUはステップ114にて算出

された評価指数RNを記憶する。つぎに、CPUはステップ115にて、比較する標準試料の番号を「1」だけプラスし、ステップ116にて比較する標準試料の番号Nがデータベースの数Noに達したか否かを判定する。現時点では未だ1番目の標準試料の比較が終了したのみなので、CPUはステップ116にて「NO」との判定の下に、プログラムをステップ108に戻し、以下ステップ108～116の処理を繰り返し、2番目以降の標準試料と分析試料との比較を繰り返し行う。データベースに記憶された標準試料No全てとの比較が終了し、全ての標準試料に対する評価指数R1～RNが得られると、CPUはステップ116にて「YES」との判定の下にプログラムをステップ117に移行させて、得られたRN個の評価指数の内の最小の値の評価指数RNKを選択する。すなわち、この選択された評価指数RNKのポリマーが、分析試料を示すポリマーである。そして、CPUはステップ118にて選択された評価指数RNKに係るポリマー名及び二次データを出力し、マイクロコンピュータ30の表示部に表示させる。

【0039】そして、ステップ119にて分析が終了したか否かが判定される。次の試料の分析が継続して実行されるときは、CPUはステップ119にて「NO」との判定の下にプログラムをステップ120に移行させて、ピーク番号i,j及び標準試料番号Nを「1」に初期化し、プログラムをステップ103に移行させ、以下ステップ103～119の処理を行い、未知のポリマー試料の分析結果の解析を行う。また、分析が終了し、分析者によって終了スイッチ(図示しない)がオンされると、CPUはステップ119にて「YES」との判定の下に、プログラムをステップ121に移行させて、ステップ121にて「自動解析プログラム」の実行を終了する。なお、多数のポリマーの標準データが外部記憶装置にデータベースとして記憶されているので、分析者は「自動解析プログラム」を使用することにより、いつでも自由に未知のポリマー試料の分析結果の解析を行うことができる。

【0040】以上に説明したように、上記実施例においては、マイクロコンピュータを用いて標準データ作成プログラムを処理することにより、多数のポリマーについて熱分解ガスクロマトグラフのバイログラムの標準データが作成され、これが外部記憶手段にデータベースとして記憶している。そして、このデータベースを利用して、類似指数及び評価指数を用いることにより、未知のポリマーのバイログラムと標準データとを精密に解析することができるので、煩雑なバイログラムによる未知ポリマーの特定を自動的かつ極めて容易に行うことができる。また、上記実施例においては、保持時間とピーク値の類似指数の積を用いて評価指数を構成したことにより、解析精度を非常に高めることができた。

【0041】次に、第2実施例について図面により説明

する。本実施例においては、未知ポリマーの特定に用いる評価指数RNを、下記数7に示すように、保持時間類似指数 αN_j 及び未知ポリマーのピーク数と標準ポリマーのピーク数のみを用いて規定したものである。

【0042】

【数7】 $RN = \sum \alpha N_j + |m - n|$

【0043】第2実施例においては、図12のプログラムに示すように、ステップ180～189の「比較処理ルーチン」までは上記第1実施例のステップ100～109と同様である。そして、本実施例においては、ピーク値類似指数 βN_j を算出する「比較処理ルーチン」を実行することなく、直ちにステップ190～192にて数7により評価指数を得るようにしたものである。上記プログラムのステップ190～200は第1実施例のステップ111～121と評価指数を除いて同様である。以上に説明したように、評価指数RNを保持時間類似指数 αN_j 及び未知ポリマーのピーク数と標準ポリマーのピーク数のみにより構成したことにより、上記第1実施例に比べて解析精度がわずかに低くなるが、通常のポリマーの特定においては全く支障のない程度であり、十分実用可能である。そして、上記のように構成を簡易にしたことにより、解析時間を大幅に低減させることができ、解析コストを低減させることができるという効果が得られる。また、第2実施例においては、類似指数として保持時間類似指数 αN_j を用いたが、これに代えてピーク値類似指数 βN_j を用い、図12と同様のプログラムを用いることによっても第2実施例と同様の効果を得ることができる。

【0044】なお、上記実施例においては、熱分解ガスクロマトグラフにより得られたバイログラムの特定について説明したが、これに限らず他形式のガスクロマトグラフのデータ分析に本発明を用いることができる。また、ポリマーの種類については、単体ポリマーであってもブレンドされたポリマーであってもよい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係る熱分解ガスクロマトグラフィ装置を用いたポリマー自動解析装置を概略的に示すブロック図である。

【図2】熱分解ガスクロマトグラフィ装置により得られたバイログラムの生データのグラフ、規格化したグラフ及びバーグラフ化したグラフである。

【図3】ポリエチレンの標準分析結果に対し、計測時におけるポリエチレンの分析結果を回帰分析により校正して得た補正線Hを示すグラフである。

【図4】ピークの同一性を判定する類似指数導出関数の決定の基準となるグラフである。

【図5】ROMに記憶された「データベース作成ルーチン」を示すプログラムである。

【図6】図5の「キャリブレーションルーチン」を示すプログラムである。

【図7】図5の「規格化Iルーチン」を示すプログラムである。

【図8】「自動解析ルーチン」を示すプログラムである。

【図9】図8の「規格化IIルーチン」を示すプログラムである。

【図10】図8の「比較処理Iルーチン」を示すプログラムである。

【図11】図8の「比較処理IIルーチン」を示すプロ

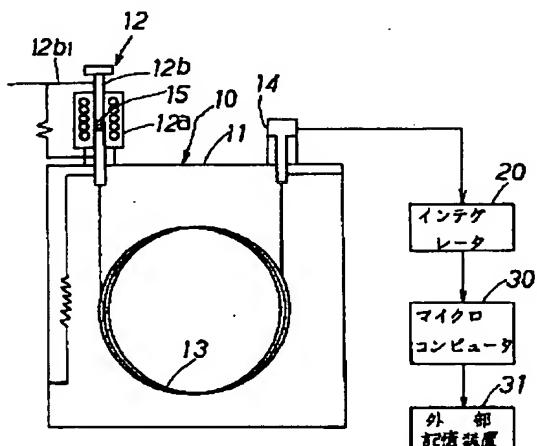
グラムである。

【図12】第2実施例に係る「自動解析ルーチン」を示すプログラムである。

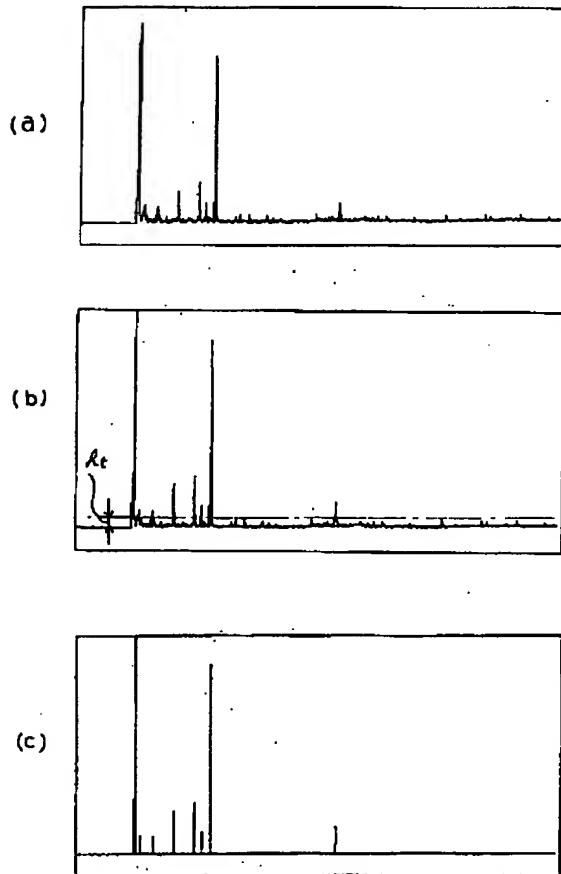
【符号の説明】

10: 热分解ガスクロマトグラフ装置、11: 本体、12: 热分解器、12a: 加热体、12b: 管、13: キャピラリカラム、14: FID検出器、20: インテグレータ、30: マイクロコンピュータ、31: 外部記憶装置。

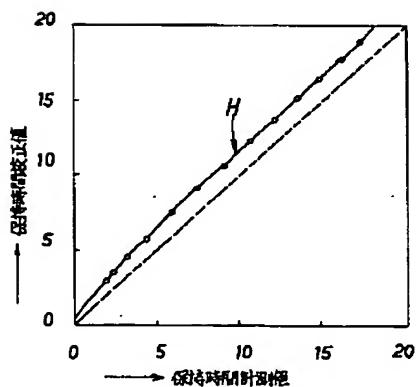
【図1】



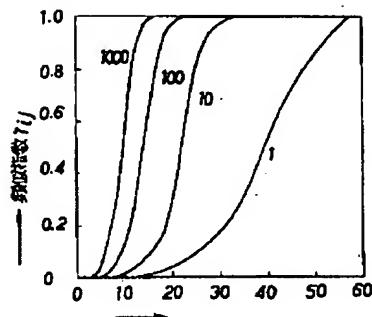
【図2】



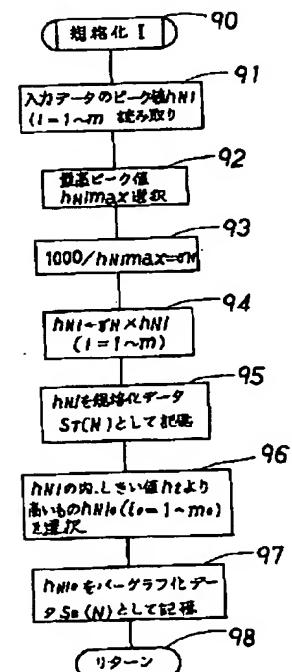
【図3】



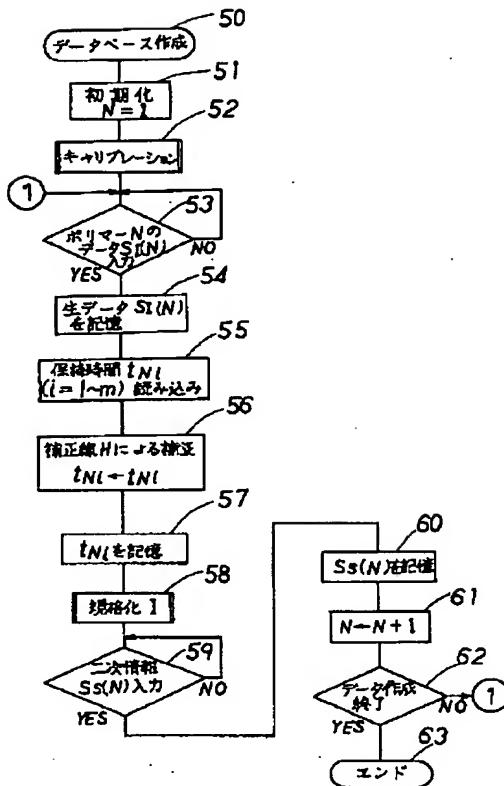
【図4】



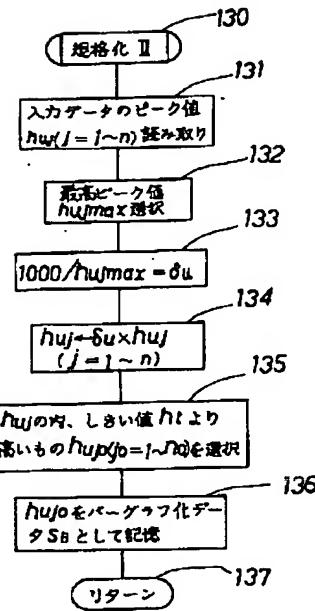
【図7】



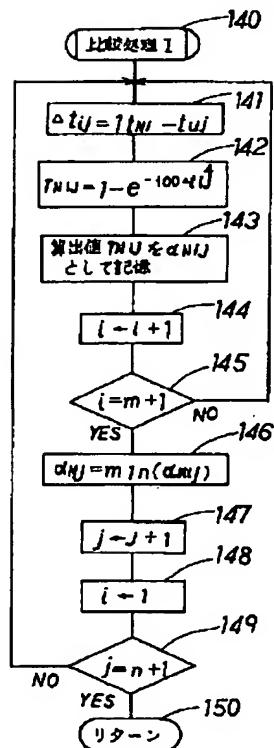
【図5】



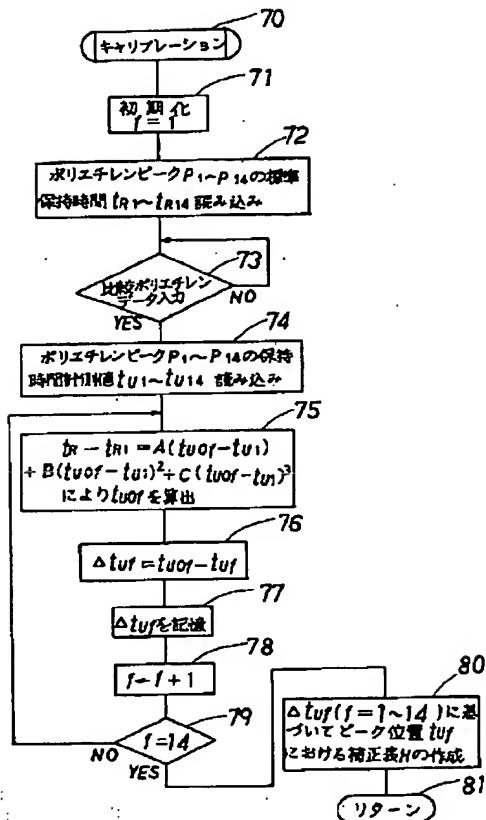
【図9】



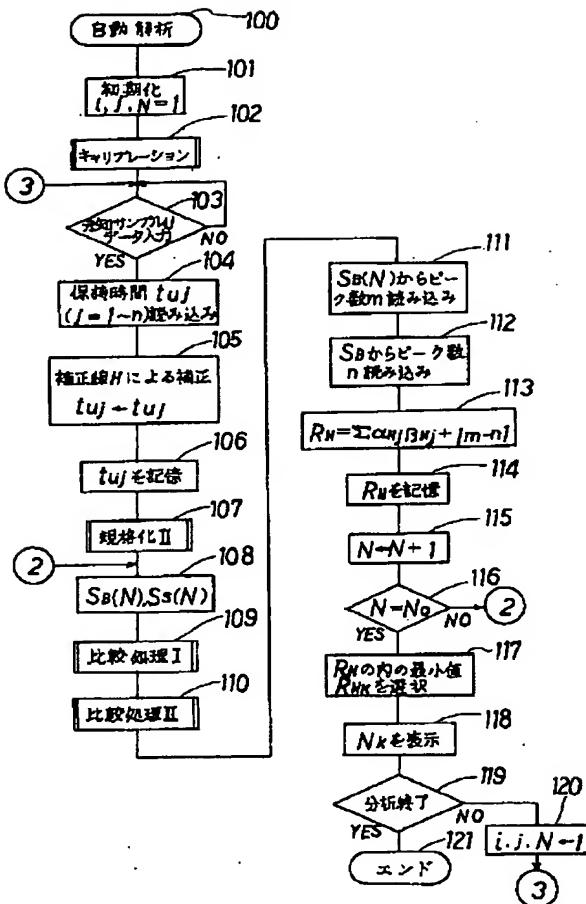
【図10】



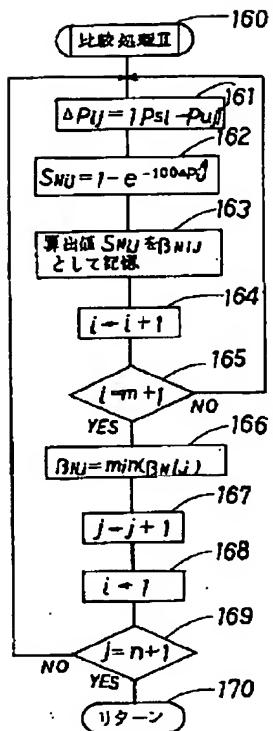
〔図6〕



〔四八〕



【図11】



【図12】

